

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—50442

⑮ Int. Cl.³
C 22 B 21/06

識別記号

庁内整理番号
7128—4K

⑬ 公開 昭和55年(1980)4月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ アルミニウム又はアルミニウム合金の精製法

⑯ 特 願 昭53—123313

⑰ 出 願 昭53(1978)10月5日

⑱ 発 明 者 成田貴一
神戸市垂水区旭ヶ丘2丁目10—2
6

⑲ 発 明 者 尾上俊雄
神戸市灘区鶴甲2丁目3—3—
405

⑲ 発 明 者 池田昭三
神戸市垂水区持子1丁目205—
3

⑲ 発 明 者 安中弘行
神戸市東灘区北青木2丁目10—
3211号

⑳ 出 願 人 株式会社神戸製鋼所
神戸市葺合区脇浜町1丁目3番
18号

㉑ 代 理 人 弁理士 植木久一

明 細 書

1. 発明の名称

アルミニウム又はアルミニウム合金の精製法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属不純物を含有するアルミニウム又はアルミニウム合金溶湯中に、該溶湯に含まれる金属不純物の0.5～6倍量に相当するマンガンを含む金属マンガン及び／又はアルミニウム—マンガン合金と、該溶湯の0.002～0.1倍量に相当するマグネシウムを含む金属マグネシウム及び／又はアルミニウム—マグネシウム合金を添加して熔融混合し、この混合溶湯を、その共晶温度乃至それより50℃高い温度の範囲まで冷却して保持し、金属不純物を金属間化合物として晶析分離することを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金の精製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルミニウム又はアルミニウム合金(以下これらをまとめてAを表示することがある)の精製法に関し、詳細にはA中に含まれる主と

(1)

して鉄その他クロム、モリブデン、鉛、ヒ素等の金属不純物を効率的に除去してAを精製する方法に関するものである。

近年のアルミニウム産業においては、省資源及び地金価格の安定等のためにAスクラップの有効利用が検討されている。ところがAスクラップには鉄をはじめとする多くの金属不純物が含まれており、その精製技術が確立されておらないから、一部鋳物用合金の原料として使用されている程度で、比較的成分規制の厳しい展伸材用合金の原料としては殆んど利用されていない。

これらからAの精製法について種々の研究が進められ、①A中の金属不純物を電解により分離する8層式電解精製法、②金属不純物殊に鉄をA—珪素—鉄の金属間化合物として分離する方法、③A溶湯中に高融点のA—マンガン合金を添加して該固相合金に不純物殊に鉄を吸着させ、A—マンガン合金との金属間化合物として除去する方法、等が提案されている。ところが前記②の方法では極めて高純度のAが得られる反面、精製作業が煩雑で且つ精製費用が極めて高く、ス

(2)

クラツアの精製処理法としては不適当である。また④の方法では精製工程でA ℓ 中に多量の珪素が混入するから、その用途は極めて特殊なA ℓ -珪素合金に限定される。これらに比べて前記④の方法は、精製作業が簡単に鉄を相当低減することができ、またA ℓ 中に少量のマンガンを混入することがあつてもその不純物効果が殆んど表われないから、工業性の点では最も好ましい方法といつてできる。しかしこの方法は固・液反応によつて鉄を吸着除去しようとするものであるから、鉄とA ℓ -マンガ合金との接触頻度が少なく且つ反応速度も極めて遅い。そのため鉄の除去率は他の方法に比べて相当低く、成分規制の厳しいA ℓ を得るための精製法としての利用価値は乏しい。

本発明者等は前述の様な事情のもとで、特に前記④の方法に着目し、A ℓ -マンガ合金をA ℓ と溶融状態で接触せれば金属不純物との接触頻度及び反応速度が高められ、不純物除去効率を向上できると考え、この着想を実現すべく研究に着手した。その結果、前記④法即ち固・液接触反応

(3)

マンガ系金属との金属間化合物として晶析させて分離するところに要旨が存在する。

以下図面によりながら本発明の構成及び作用効果を詳細に説明するが、下記は代表例にすぎず、前・後記の趣旨に徴して適当に変更して実施することも可能であり、それらはすべて本発明技術の範疇に含まれる。

第1図はA ℓ -マンガ(Mn)-鉄(Fe)系の8元状態図であり、A ℓ BCDの領域では初晶として(Fe,Mn)A ℓ 6の金属間化合物が生成する。ここでX点で示される組成の溶融混合物に対して、Y点で示される組成になる如くA ℓ -Mn合金を添加して完全に溶融させた後、この合金の液相線温度以下で且つ共晶温度以上のある温度まで冷却して保持すると、(Fe,Mn)A ℓ 6の金属間化合物が晶出し、溶融物はZ点で示される組成に変化する。従つてこの晶析物を分離することによつてFe濃度の低い溶融A ℓ 合金を得ることができる。

しかしながらこの方法ではFeの除去が尚不十

(5)

特開 昭55-50442(2)

に比べれば除去効率を相当改善できるが、依然満足し得るまでには至らなかつた、ところがその後更に研究を重ねた結果、精製すべきA ℓ 中にマンガと共に適量のマグネシウムを添加し、得られる溶融混合物をその共晶温度より若干高いめの温度まで冷却してやれば、金属不純物の殆んどがA ℓ -マンガ系金属との金属間化合物として晶析分離されることを知つた。しかもこの工程で鉄はもとより、クロム、モリブデン、鉛、ヒ素等の不純物も効率良く除去できることを知り、茲に本発明を完成するに至つた。

即ち本発明に係る精製法とは、金属不純物を含むA ℓ 又はA ℓ 合金溶融中に、該溶融に含まれる金属不純物の0.5~6倍量に相当するマンガを含む金属マンガ及び/又はA ℓ -マンガ合金と、該溶融の0.002~0.1倍量に相当するマグネシウムを含む金属マグネシウム及び/又はA ℓ -Mg合金を添加して溶融混合し、この混合溶融を、その共晶点乃至それより50°C高い温度の範囲まで冷却して保持し、金属不純物をA ℓ -

(4)

分で且つA ℓ 合金中へのMnの溶解量も相当大きい。ところが、A ℓ -Mn合金の添加と同時に或はA ℓ -Mn合金が完全に溶融した後溶融を冷却する過程でA ℓ -Mg合金を添加すると、8元状態図はたとえ第1図の領域で示す状態に変化し、(Fe,Mn)A ℓ 6の晶析領域はA ℓ BC'Dとなつてより低温側に広がる。即ち溶融混合物中に更にA ℓ -Mg合金を共存させることによつて共晶温度が低下し、より低温で(Fe,Mn)A ℓ 6を晶析させることができるから、Z点をZ'点まで移動させることが可能になり、この晶析物を同様に分離除去することによつてA ℓ 中のFe及びMnの除去率を大幅に高めることができる。

尚第2図はMgの添加効果を示す他の例で、晶析物の分離除去前・後におけるA ℓ 合金中のFe及びMnの含有率を示すグラフである。この結果からも明らかな如く、Mg無添加ではFe及びMnの含有率をH線(第1図のB-C線に対応)相当量まで低減するのが限度であるが、Mgを8%添加するとI線相当量まで、Mgを6%添加すると

(6)

J線相当量まで、Mgを10%添加するとK線相当量まで、Mgを20%添加するとL線相当量まで、Fe及びMnの含有率を低下させることができる。この様に本発明では不純物として鉄を含むAl溶湯に対してMnと共にMgを添加することにより、またMgの添加量を増加することによつて、Fe及びMnの含有率を大幅に低下させることができる。また後記実施例でも明確にするが、本発明によればFeのみならず、クロム、モリブデン、鉛、ヒ素等の金属不純物についても大幅に低減できることがわかつた。

尚第8図は96%Al-2%Mn-2%Feに對するMgの添加率と共晶温度(融点)の關係を測定した結果を示すもので、Mgは被処理Al材の融点を低下させるうえでも卓効を示す。

本発明で使用されるMnは、金属Mn及びAl-Mn合金の何れの形で用いてもよいが、Al中に添加したとき可及的速やかに溶融させるためには、5~80%程度のMnを含むAl-Mn合金が最も望ましい。またMnを添加するときのAl

(7)

溶湯中の不純物及びMnの含有率を十分低下させることができず、一方前記範囲を超えると、第5図から明らかなようにFe、Mnはじめ金属不純物の除去率がそれほど顕著でなくなり、本発明の目的を達成し得なくなるからである。

この様にしてAl溶湯中に適量のMn(又はAl-Mn合金)とMg(又はAl-Mg合金)を加えて溶融混合し、これを徐々に冷却することによつて(Fe,Mn)Al₆を晶析させるのであるが、溶湯の温度が液相線温度以上では(Fe,Mn)Al₆が晶出せず、また共晶温度以下になると(Fe,Mn)Al₆と共にAl純品も晶出するから、(Fe,Mn)Al₆のみの分離は不可能である。従つて晶析温度は当然共晶温度以上液相線温度以下の範囲にすべきであるが、本発明者等が、金属間化合物の晶析による金属不純物の除去率を最大限に高めるべく晶析温度を種々検討したところ、その共晶温度以上乃至それより50℃高い温度の範囲が最適であり、この温度範囲内で保持することによつて(Fe,Mn)Al₆の晶析を最も効率よく行なえることが

(9)

溶湯の温度は、溶融速度を加味して720~850℃が最も好ましい。このときのMnの添加量は、処理すべきAl溶湯中に含まれるFe量に對してMn純分として0.5~6.0倍量の範囲から選択すべきである。しかしてMn量が前記範囲未満では金属間化合物の量が不足してFeその他の金属不純物を十分に除去することができず、一方前記範囲を超えると、第4図から明らかなように不純物除去率がほとんど向上せず、また晶出する(Fe,Mn)Al₆の量が増大する結果Al精製物の量が減少し、歩留りが低下するので実用的でない。

またMgも金属Mg或はAl-Mg合金の何れの形で用いてもよくその添加温度は、Al-Mn合金を添加するときの温度よりもやや低い(Al-Mg合金の方がAl溶湯中に融解し易い温度)の700~800℃の範囲が最適である。ここでMgの添加量は、処理すべきAl溶湯全量に對して0.002~0.1倍量の範囲から選択しなければならない。しかして前記範囲未満では共晶温度低下効果が殆んど表われず、Feをはじめとする金

(8)

確認された。

尚晶析した金属間化合物を溶融Alから分離する手段は特に限定されず、公知の方法或は今後開発されるであろうすべての固・液分離法を適用することができ、具体例としては、金属間化合物の比重が溶融Alの比重よりも大きいことを利用した沈降分離法、多孔質材による濾過分離法、遠心分離法等が代表的なものとして挙げられる。

本発明は概略以上の様に構成されており且つ実施されるが、要は金属不純物を含むAl溶湯に對して適量のMn及び/又はAl-MnとMg及び/又はAl-Mgを添加し、所定温度で金属間化合物を晶析させる方法を採用することにより、Al溶湯中のFeをはじめとするクロム、モリブデン、鉛、ヒ素等を極めて効率的に除去して高純度のAl又はAl合金を回収し得ることになつたもので、Alスクラップをはじめとする種々の不純なAlやAl合金の精製法としての実用価値は頗る大きい。

次に本発明の実施例を示す。

(10)

比較例

不純物としてFeを含む溶融Alに、Feの1.0～6.0倍量に相当するMnを含むAl-Mn合金を850℃で添加して溶融し、冷却して665℃で80分間保持した後、晶出した金属間化合物を濾過分離した。ここで晶析前及び晶析分離後における溶融Al中のFe及びMnの含有率を測定し、第1表の結果を得た。尚この結果は第2図の○→●に相当する。

第 1 表

| 晶 析 前 | | 晶 析 分 離 法 | | 保 持 温 度 (°C) |
|-------|-------|-----------|-------|-----------------|
| Fe(%) | Mn(%) | Fe(%) | Mn(%) | |
| 1.9 | 1.9 | 1.1 | 1.1 | 665 |
| 1.6 | 3.1 | 0.7 | 1.4 | " |
| 0.5 | 3.0 | 0.8 | 1.7 | " |

この結果からも明らかな如く、Feの含有率を相当低下させることはできるが、その効果は尚不

JP

第 2 表

| 晶 析 前 (%) | | | 晶 析 分 離 後 (%) | | | 保 持 温 度 (°C) |
|-----------|------|------|---------------|------|------|-----------------|
| Fe | Mn | Mg | Fe | Mn | Mg | |
| 0.75 | 2.50 | 3.80 | 0.85 | 1.20 | 3.4 | 645 |
| 1.10 | 1.80 | 3.1 | 0.70 | 0.90 | 3.5 | " |
| 0.50 | 2.50 | 6.1 | 0.18 | 0.90 | 6.7 | 680 |
| 0.80 | 2.10 | 6.2 | 0.85 | 0.75 | 6.8 | " |
| 0.85 | 1.15 | 6.0 | 0.55 | 0.75 | 6.7 | " |
| 0.71 | 2.26 | 9.8 | 0.29 | 0.71 | 10.8 | 590 |
| 2.08 | 1.01 | 10.1 | 0.96 | 0.45 | 12.0 | " |
| 0.94 | 1.71 | 20.5 | 0.86 | 0.49 | 26.1 | 520 |
| 1.60 | 1.12 | 18.9 | 0.68 | 0.88 | 25.7 | " |

この結果からも明らかな様に、Mgを添加することにより、Mg無添加の場合（比較例）に比べてFe及びMnの含有率を相当低下させ得ることが確認できる。

03

特開 昭55-50442(4)

満足であり、しかも相当多量のMnが混入している。

実施例1

不純物としてFeを含む溶融Alに、Feの1.85～5.0倍量に相当するMnを含むAl-10%Mn合金を850℃で添加して溶融し、更に750℃に降温してMg濃度が8%、6%、10%及び20%となる様にAl-80%Mg合金を添加し、夫々を645℃又は680℃、590℃、520℃で80分間保持した後、晶出した金属間化合物を濾過分離した。ここで晶析前及び晶析分離後における溶融Al中のFe、Mn及びMgの含有率を測定し、第2表の結果を得た。尚この結果は第2図の△→▲、◇→◆、☆→★ 及び◎→●に相当する。

02

実施例2

不純物としてFe及びCrを含む溶融Alに対し、これら不純物の1.15～1.22倍量に相当するAl-10%Mnを850℃で添加して溶融し、更に750℃に降温した後Mg濃度が6%となるように金属Mgを加えて溶融し、680℃で80分間保持する。その後晶出した金属間化合物を濾過分離し、晶析分離の前・後における溶融Al中の各金属不純物の含有率を比較した。結果を第3表に示す。

第 3 表

| | 晶 析 前 | 晶 析 分 離 後 |
|----|--------------|--------------|
| Fe | 1.91 1.89 | 1.10 1.08 |
| Mn | 1.89 1.87 | 1.09 1.07 |
| Mg | 6.10 6.00 | 7.20 7.00 |
| Cr | 0.29 0.41 | 0.20 0.19 |

(単位:重量%・以下同様)

04

実施例 3

不純物として Fe 及び Mo を含む溶融 Al に対し、これら不純物の 1.08、1.12 倍量に相当する Al-10% Mn を 850°C で添加して溶融し、更に 750°C に降温した後 Mg 濃度が 6% となるように金属 Mg を加えて溶融し、以下実施例 2 と同様にして晶出した金属間化合物を過分離し、晶析分離前・後における溶融 Al 中の金属不純物の含有率を比較した。結果を第 4 表に示す。

第 4 表

| | 晶 析 前 | 晶析分離後 |
|----|--------------|--------------|
| Fe | 1.90 1.90 | 1.21 1.12 |
| Mn | 1.92 1.90 | 1.18 1.12 |
| Mg | 6.00 5.80 | 6.80 6.90 |
| Mo | 0.05 0.28 | 0.08 0.08 |

05

実施例 5

不純物として Fe 及び As を含む溶融 Al に対し、これら不純物の 1.01 倍量に相当する Al-10% Mn を 850°C で添加し、以下実施例 3 と同様に 6% 相当の金属 Mg を添加・溶融して晶出した金属間化合物を過分離し、晶析分離前・後における溶融 Al 中の金属不純物の含有率を比較した。結果を第 6 表に示す。

第 6 表

| | 晶 析 前 | 晶析分離後 |
|----|--------------|--------------|
| Fe | 1.89 1.90 | 1.10 1.12 |
| Mn | 1.87 1.92 | 1.15 1.12 |
| Mg | 6.10 5.80 | 6.80 6.90 |
| As | 0.02 0.04 | 0.01 0.01 |

07

実施例 4

不純物として Fe 及び Pb を含む溶融 Al に対し、これら不純物の 1.12、1.34 倍量に相当する Al-10% Mn を 850°C で添加し、以下実施例 3 と同様に 6% 相当の金属 Mg を添加・溶融して晶出した金属間化合物を過分離し、晶析分離前・後における溶融 Al 中の金属不純物の含有率を比較した。結果を第 5 表に示す。

第 5 表

| | 晶 析 前 | 晶析分離後 |
|----|--------------|--------------|
| Fe | 1.92 1.98 | 1.15 1.20 |
| Mn | 1.89 1.90 | 1.08 1.10 |
| Mg | 6.00 5.70 | 7.20 7.10 |
| Pb | 0.28 0.65 | 0.18 0.51 |

06

第 3～6 表の結果からも明らかな如く、本発明は Fe のみならず Cr、Mo、Pb、As 等の不純物についても相当の除去効果を発揮することが理解される。

4. 図面の簡単な説明

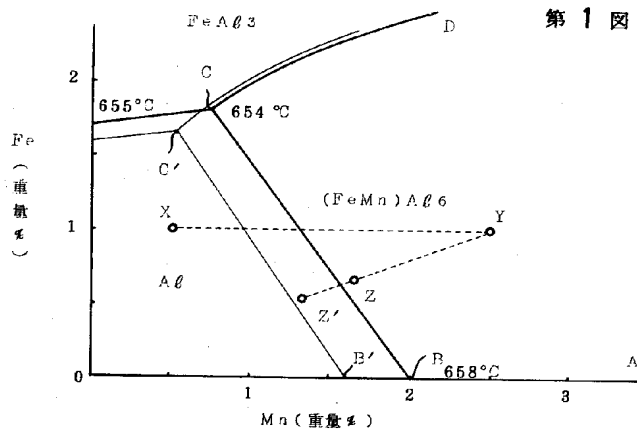
第 1 図は Al-Mn-Fe 系及びこれに Mg が介在したときの 3 元状態図、第 2 図は Mg の添加効果を例示するグラフ、第 3 図は Mg が Al-Mn-Fe 系の共晶温度（融点）に及ぼす影響を示すグラフ、第 4 図は Mn/Fe 除去率の関係を示すグラフ、第 5 図は Mg の添加率と Fe 除去率の関係を示すグラフである。

出願人 株式会社神戸製鋼所

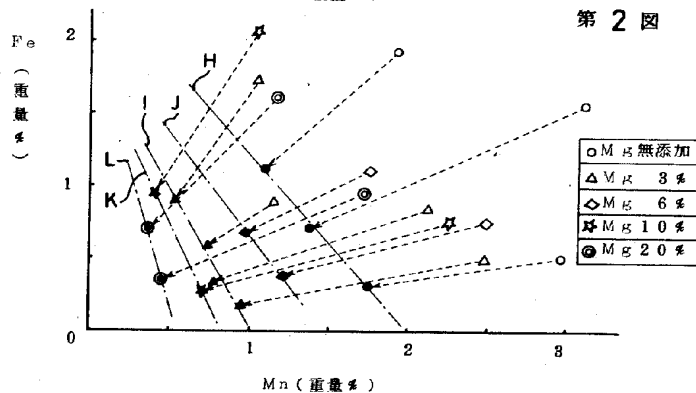
代理人 井理士 植木久一

08

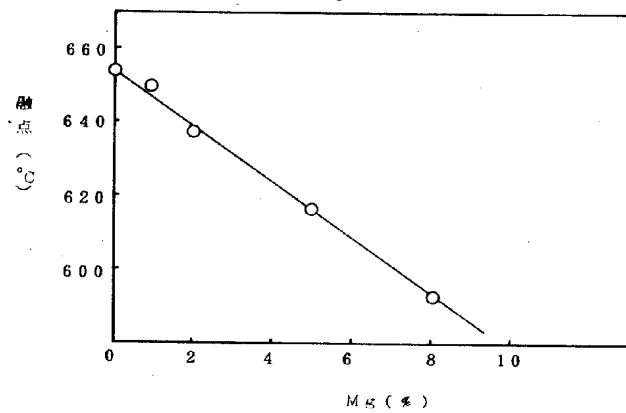
第 1 図



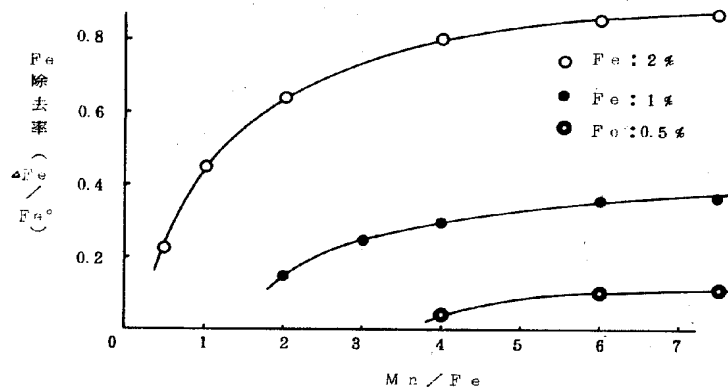
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

